

**98. Emil Erwig und Wilhelm Koenigs: Notiz über
Pentacetyl-Lävulose.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. März.)

Vor Kurzem¹⁾ haben wir die gut krystallisirten Pentacetylverbindungen von Dextrose und Galactose beschrieben, in welchen wir auf keine Weise — weder durch Behandlung mit Phenylhydrazin, noch durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Eisessig, noch durch Behandlung mit Brom und Wasser — eine Aldehydgruppe nachweisen konnten. Dieselbe Beobachtung hat auch Skraup bei der von ihm dargestellten Pentabenzoyldextrose gemacht, wie er in einer schon im Mai vorigen Jahres der Wiener Akademie vorgelegten Abhandlung²⁾ mittheilt, welche uns erst nach Absenden unsrer letzten Mittheilung an die Redaction der »Berichte« zu Gesicht gekommen ist.

Wir haben nun auch die Lävulose in ein allerdings nicht krystallisirendes Pentacetylderivat übergeführt. Dasselbe verhält sich gegen Phenylhydrazin-Mischung ebenso indifferent wie die soeben erwähnten Aether der Dextrose und Galactose, und scheint es daher zweifelhaft, ob dasselbe noch die Ketongruppe enthält, welche man auf Grund der schönen Untersuchungen von Kiliani in der Lävulose selbst annehmen pflegt.

Die Lävulose stellten wir uns durch Invertiren von Inulin dar nach der vortrefflichen Vorschrift³⁾ von Hoenig und Schubert. Wir erhielten so nach einigen Wochen mit Hülfe einiger Kryställchen, welche wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Professor Kiliani verdanken, aus 50 g Inulin über 25 g schön krystallisirte Lävulose. Bei der Acetylirung der Lävulose muss man sehr vorsichtig verfahren, da man sonst sehr leicht starkgefärbte, kaum mehr zu reinigende Producte erhält. Wir erhielten nach folgendem Verfahren zuerst aus syrupförmiger, später aus krystallisirter Lävulose einen Pentacetyläther. Wir lösten 3 g Lävulose in 3 ccm Eissessig unter Erwärmen und gaben diese Lösung in kleinen Portionen zu einer nahezu kochend heissen Lösung von circa 0.1—0.2 g Chlorzink in 9 ccm Essigsäureanhydrid; dabei findet eine lebhafte Reaction statt und die Flüssigkeit färbt sich gelblich. Zur Beendigung der Acetylirung wird noch fünf Minuten lang gekocht, die erkaltete Lösung mit Wasser versetzt, die freie Säure durch Soda grösstentheils neutralisirt und dann die ölige

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1464 u. 2207.

²⁾ Wiener Monatshefte X, 401.

³⁾ Wiener Monatshefte VIII, S. 554—555.

Acetylverbindung mit Aether ausgeschüttelt. Das mit überschüssiger Sodalösung und darauf mit Wasser ausgeschüttelte ätherische Extract wurde nach Abdestilliren des Aethers etwa zehn Minuten lang mit absolutem Alkohol gekocht, um etwa noch vorhandenes Essigsäureanhydrid zu zersetzen. Der Alkohol wurde dann auf dem Wasserbad verdunstet und der Rückstand wieder in Aether aufgenommen, die ätherische nur schwach gelblich gefärbte Lösung zuerst mit überschüssiger Sodalösung und darauf wiederholt mit Wasser gewaschen, mit reiner Thierkohle geschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Die filtrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten ein fast farb- und geruchloses Harz, welches trotz der verschiedensten Versuche nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Die Ausbeute betrug circa 66 pCt. der angewandten Lävulose.

Die in dieser Weise gereinigte und im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknete Substanz wurde der Verbrennung und der quantitativen Verseifung unterworfen. Die unter I angeführten Zahlen beziehen sich auf ein Acetylderivat, welches aus syrupförmiger Lävulose dargestellt worden war, während die Zahlen II von einem Präparat gewonnen wurden, zu dessen Herstellung krystallisirte Lävulose gedient hatte. Die beiden Zahlenreihen zeigen befriedigende Uebereinstimmung sowohl unter einander als auch mit der Formel der Pentacetyl-Lävulose, $C_6H_7(O_2C_2H_3O)_5O$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	48.87	49.05	49.23 pCt.
H	5.78	5.73	5.64 »
Essigsäure	76.6	76.85	76.92 »

- 1) 0.2437 g Substanz gaben 0.127 g Wasser und 0.4367 g Kohlensäure.
- 2) 0.2042 g Substanz gaben 0.1053 g Wasser und 0.3673 g Kohlensäure.

Die Verseifung der Essigäther der Dextrose und Galactose hatten wir durch Kochen mit Zehntel-Normalschwefelsäure ausführen können. Die Lävulose erleidet unter diesen Bedingungen eine allerdings geringfügige Zersetzung, indem 0.3 g krystallisirte Lävulose, mit 50 ccm Zehntel-Normalschwefelsäure drei Stunden unter Rückfluss gekocht, sich etwas gelblich färbte und nachher statt 50 ccm 50.3 ccm Zehntel-Normalkalilauge bis zum Eintritt neutraler Reaction — unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator — verlangte. Als wir aber die Zehntel-Normalschwefelsäure noch mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten und 0.3 g krystallisirte Lävulose drei Stunden mit 100 ccm dieser Lösung kochten, blieb dieselbe völlig intact, und es wurden nicht mehr als 50 ccm Zehntel-Normalkalilauge zur Neutralisation verbraucht.

0.2475 g Acetylderivat erster Darstellung wurden zwei Stunden lang mit 50 ccm Zehntel-Normalschwefelsäure, die noch mit 50 ccm Wasser verdünnt

war, unter Rückfluss gekocht. Beim Zurücktitriren wurden 81.6 ccm Zehntel-Normalkalilauge verbraucht.

0.2514 g Substanz zweiter Darstellung, genau ebenso verseift, erforderten 82.2 ccm Zehntel-Normalkalilauge.

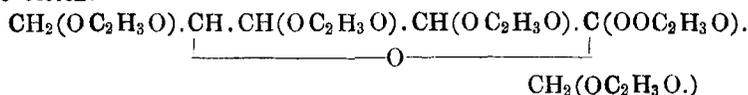
In beiden Fällen erwiesen sich die verseiften und neutralisirten Lösungen linksdrehend und aus der bei mässiger Temperatur bis auf etwa 10—15 ccm concentrirten Lösung liess sich durch Erwärmen mit essigsauerm Phenylhydrazin eine krystallisirte, gelbe, schwer lösliche Verbindung gewinnen, welche in Aussehen und Schmelzpunkt (200°) mit Phenylglucosazon fast ganz übereinstimmte. Es ist somit in der That wieder Lävulose regenerirt worden und die Verseifung war demnach eine vollständige.

Die Pentacetyl-Lävulose ist ein hygroskopisches, zähes Harz; von Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig wird sie leicht aufgenommen; in Ligroïn und in Schwefelkohlenstoff ist sie schwer löslich. In Wasser löst sie sich beim Erwärmen, und beim Kochen tritt partielle Verseifung ein. Sie reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen. Auffallender Weise zeigt eine Lösung von Pentacetyl-Lävulose in Chloroform schwache Rechtsdrehung. Beim Kochen mit Eisessig und Kaliumdichromat findet rasch gänzliche Verbrennung statt, es entweicht viel Kohlensäure und im Rückstand lässt sich ausser Essigsäure keine organische Säure nachweisen. Mit essigsauerm Phenylhydrazin scheint Pentacetyl-Lävulose kein Hydrazon bilden, weder bei mehrtägigem Stehen der verdünnten essigsauen Lösung noch bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen in alkoholischer Lösung. In beiden Fällen wurde das mit Wasser und mit überschüssiger Soda versetzte ölige Reactionsproduct mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung wiederholt mit sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, um das unveränderte Phenylhydrazin zu entfernen. Das ätherische Extract hinterliess beim Verdunsten ein harziges Product, in welchem sich kaum Spuren von Stickstoff nachweisen liessen, welches also lediglich aus Acetyl-Lävulose bestand.

Die Bildung des Pentacetyläthers ist unseres Wissens bisher das einzige directe Argument für die Fünfatomigkeit der Lävulose, während Skraup (Wiener Monatshefte X, 397) durch Behandlung dieses Kohlenhydrats mit Benzoylchlorid und Natronlauge nur einen vierfach benzoylirten Aether erhielt. Skraup nahm das Benzoylirungsproduct der Lävulose behufs Entfernung des hartnäckig anhaftenden Säurechlorids zunächst mit Alkohol auf, wusch dann das durch Wasser gefällte Product successive mit Sodalösung und mit Wasser und verjagte schliesslich den gebildeten Benzoësäureäthyläther durch Einleiten von Wasserdampf. Nach den Erfahrungen, welche wir über die Unbeständigkeit der Pentacetyl-Lävulose gegen kochendes Wasser gemacht

haben, scheint es uns sehr möglich, dass der Pentabenzoyläther durch die Behandlung mit Wasserdampf partiell verseift wurde.

Die Indifferenz der Pentacetyl-Lävulose gegen Phenylhydrazin lässt sich kaum durch die Annahme erklären, dass die Ketongruppe der Lävulose durch Anlagerung eines Moleküls Essigsäureanhydrid unwirksam geworden sei, da Derartiges bisher wenigstens bei anderen Ketonen noch nicht beobachtet worden ist. Die einfachste Deutung für dieses Verhalten würde folgende Formulierung der Pentacetyl-Lävulose bieten:



Dieselbe lehnt sich an die bekannten Ansichten von Tollens über die Constitution der Glykosen an.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass wir vergeblich versucht haben, durch Behandlung von Dextrose und Galaktose mit Schwefelwasserstoff den Thioaldehyden entsprechende geschwefelte Verbindungen darzustellen und damit ein weiteres Argument beizubringen für das Vorhandensein einer Aldehyd-Gruppe in jenen Kohlenhydraten.

Vergeblich leiteten wir Stunden lang Schwefelwasserstoff durch die concentrirten wässrigen Lösungen in der Kälte sowie in der Wärme, ferner durch Lösungen in starker Salzsäure oder Chlorzinklösung sowie in concentrirtem Barytwasser. In keinem Falle liess sich die Bildung eines schwefelhaltigen Derivats nachweisen.

99. O. Loew: Katalytische Bildung von Ammoniak aus Nitraten.

(Eingegangen am 5. März.)

Die Umwandlung von Salpetersäure in Ammoniak kann wie bekannt leicht bewerkstelligt werden und zwar nicht nur durch nascirenden Wasserstoff, sondern auch bei Gegenwart heisser concentrirter Schwefelsäure durch viele organische Materien. Noch leichter geht diese Reduction von statten, nachdem die Salpetersäure resp. die Nitrogruppe in organische Stoffe eingetreten ist. So liefert Schiessbaumwolle schon beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak, manche Nitrosäuren werden schon durch Schütteln mit Eisenoxydulhydrat zu Amidosäuren (Claisen) und das Bibromorthonitrotoluol lagert sich von selbst in Bibromorthoamidobenzoësäure um (Greiff).